



#11

CERTIFICATE

I, Toshio NISHIZAWA, a citizen of Japan, residing at 37-10, Udagawa-cho, Shibuya-ku, Tokyo, JAPAN hereby certify that I am conversant with the English and Japanese language, and I further certify that to the best of my knowledge and belief the foregoing is a true and correct English translation of the Japanese Serial No.220914/1998, attached hereto.

Signed this 23th day of June, 2003


Toshio NISHIZAWA

RECEIVED
SEP - 4 2003
TECHNOLOGY CENTER 2800



RECEIVED
SEP - 4 2003
TECHNOLOGY CENTER 2800

(Translation)

[Name of the Documents] Application for Patent
[Reference Number] NP98030
[Filing Date] August 4, 1998
[To] Director-General of Patent Office
[International Patent Classification] G02F 1/35
[Title of the Invention] NONLINEAR OPTICAL CRYSTAL
[Number of Claims] 1
[Inventor]
 [Address or Residence] A-9-310, 2-8 Yamadanishi, Suita-shi
 Osaka, 565-0824, JAPAN
 [Name] Takatomo SASAKI
[Inventor]
 [Address or Residence] 8-16-9, Kisaichi, Katano-shi, Osaka,
 576-0033, JAPAN
 [Name] Yusuke MORI
[Applicant]
 [Identification Number] 396020800
 [Name or Designation] JAPAN SCIENCE AND
 TECHNOLOGY CORPORATION
[Attorney]
 [Identification Number] 100093230
 [Patent Attorney]
 [Name or Designation] Toshio NISHIZAWA
[Application Fee]
 [Account Number] 009911
 [Account] 21,000 Yen
[List of The Appended Documents]
 [Name of The Document] Specification 1 copy
 [Name of The Document] Drawing 1 copy
 [Name of The Document] Abstract 1 copy
 [Proof] Necessary



RECEIVED
SEP -4 2003
TECHNOLOGY CENTER 2800

[Title of the document] Specification

[Title of the invention] Nonlinear Optical Crystal

[Scope of claims]

[Claim 1] A nonlinear optical crystal represented by the formula:

$K_2Al_2B_2O_7$.

[Detailed description of the invention]

[0001]

[Field of the invention]

The present invention relates to a nonlinear optical crystal. More specifically, the invention relates to a novel nonlinear optical crystal useful as a wavelength conversion crystal for generating vacuum ultraviolet light or the like.

[0002]

[Prior art and problems thereof]

With the development of laser technology, it has become an importance subject to realize solid-state lasers having performance which allows for the applications of laser technology. One such subject is to put into practice all solid-state vacuum ultraviolet laser light sources of shorter wavelength.

To realize an all solid-state vacuum ultraviolet laser light source of short wavelength, there is a need for a nonlinear optical crystal which has a double refraction index of about 0.07 and an absorption edge which lies in the range of short wavelengths of 150-160 nm. As prior art nonlinear optical crystals which satisfy these characteristics, the following ones

have been known:

$\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (SBBO),

$\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ (KBBF).

[0003]

These publicly known prior art SBBO and KBBF, however, have the large problem that both crystals are difficult to obtain, because they are extremely difficult to grow.

[0003]

Therefore, the present invention provides a novel nonlinear optical crystal for all solid-state generation of vacuum ultraviolet light, which has the required characteristics and is easy to obtain through crystal growth instead of the prior art SBBO and KBBF.

[0004]

[Means for solving the problems]

To solve the above-described subject, the present invention provides a nonlinear optical crystal represented by the formula: $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$.

[0005]

[Mode of practice of invention]

An embodiment of the invention will be described below with reference to a nonlinear optical crystal represented by $\text{K}_2\text{Al}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (referred to simply as the KAB crystal) which is provided according to the invention. The KAB crystal has a structure in which K and Al are substituted for the respective Sr and Be sites of the publicly known SBBO crystal, i.e., $\text{Sr}_2\text{Be}_2\text{B}_2\text{O}_7$, although there is a difference in electric charge between both crystals.

[0006]

The KAB crystal of this invention has a double refraction index of about 0.07 which is a nature approximately equal to that of the publicly known SBBO crystal. Accordingly, the KAB crystal is expected to generate vacuum ultraviolet light. The KAB crystal can easily be grown by a method such as a flux method.

The flux method is one kind of solution growth method, and is characterized by TSSG (Top Seeded Solution Growth), i.e., the process in which a seed crystal attached to a rotating shaft is immersed immediately below the surface of a solution to increase the degree of supersaturation by means of a decrease in temperature, thereby growing a crystal. In addition, the flux method is characterized by melting a flux and a source material.

[0007]

Since the melting point of the KAB crystal is high, it is more preferable to grow the KAB crystal by the flux method (solution growth method) than by a melt method (melt growth method).

In this flux method, the crystal growth can be made far easier by using a flux such as lead oxide, lead fluoride or potassium chloride.

Accordingly, the KAB crystal of the invention is easy to grow and is superior in practical terms, and is extremely useful as a practical nonlinear optical crystal for generating vacuum ultraviolet light.

[0008]

This invention will be described below in further detail with reference

to an example.

[0009]

[EXAMPLE]

Source materials having the following compositions were used to grow a crystal in the growing furnace shown in Fig. 1 by way of example:

K_2CO_3 (34 mol%),

Al_2O_3 (19 mol%),

B_2O_3 (45 mol%),

KCl (2 mol%).

The growing furnace shown in Fig. 1 has a construction like a cylindrical resistance heating furnace. In this furnace, its heater is vertically divided into five layers each of which can be independently controlled. A temperature program setting device capable of controlling temperature in units of a minimum of $0.1^\circ C$ is used as a control part for the heater, and a quartz tube is disposed between the heater and a crucible so that a steep temperature gradient near the crucible is restrained. The crucible is made of platinum, and is arranged to move up and down by an elevating device lying at the bottom of the furnace, so that the crucible can be charged with a source material in a heated state. In addition, in order to correct a change in the temperature of the solution surface, a solution surface heater is disposed to prevent a decrease in temperature due to evaporation near the solution surface, thereby providing a temperature distribution optimum for crystal growth. At a temperature of about $1,000^\circ C$, the source material was melted in the atmospheric air, and was then

cooled to grow into a microcrystal. The rate of temperature decrease was 0.2-0.3°C/day, and the speed of rotation was 30 rpm (the direction of rotation was reversed at intervals of 3 minutes).

[0010]

Through the above-described growth, a crystal of size about 3 mm was obtained.

The result of an analysis using plasma emission spectrometry (ICP) showed that this crystal had the composition of $K_2Al_2B_2O_7$. As is apparent from the result of four circle X-ray diffractometry shown in Figs. 2 and 3, it was confirmed that the structure of the obtained crystal was similar to that of the SBBO crystal but K and Al were 100% substituted for its Sr and Be sites, respectively.

[0011]

In addition, when the double refraction index of this crystal was measured by an oil immersion method, it was confirmed that the value was 0.07 and was approximately equal to that of the SBBO crystal.

It is to be noted that since the shortest SHG wavelength of the prior art KBBF crystal is 185 nm or less and that of the prior art SBBO crystal is 200 nm or less, the KAB crystal of this invention can be phase-matched to approximately 200 nm.

[0012]

In addition, the growth of the KAB crystal of this invention is far easy and far efficient compared to the case of SBBO and KBBF.

Incidentally, the Vickers hardness of the grown KAB crystal was about

300, and from the result of a water resistance test using immersion at room temperature, it was confirmed that the KAB crystal did not melt even after the passage of ten days or more.

【Effects of the invention】

In accordance with this invention, there is provided a $K_2Al_2B_2O_7$ (KAB) crystal as a vacuum ultraviolet light generating nonlinear optical crystal which is easy to grow and of high practical use.

【Brief description of the drawing】

【Fig. 1】

Fig. 1 is a cross-sectional view of the construction of a growing furnace used in the example;

【Fig. 2】

Fig. 2 is a view showing a result of X-ray diffraction of the structure of a KAB crystal according to the invention; and

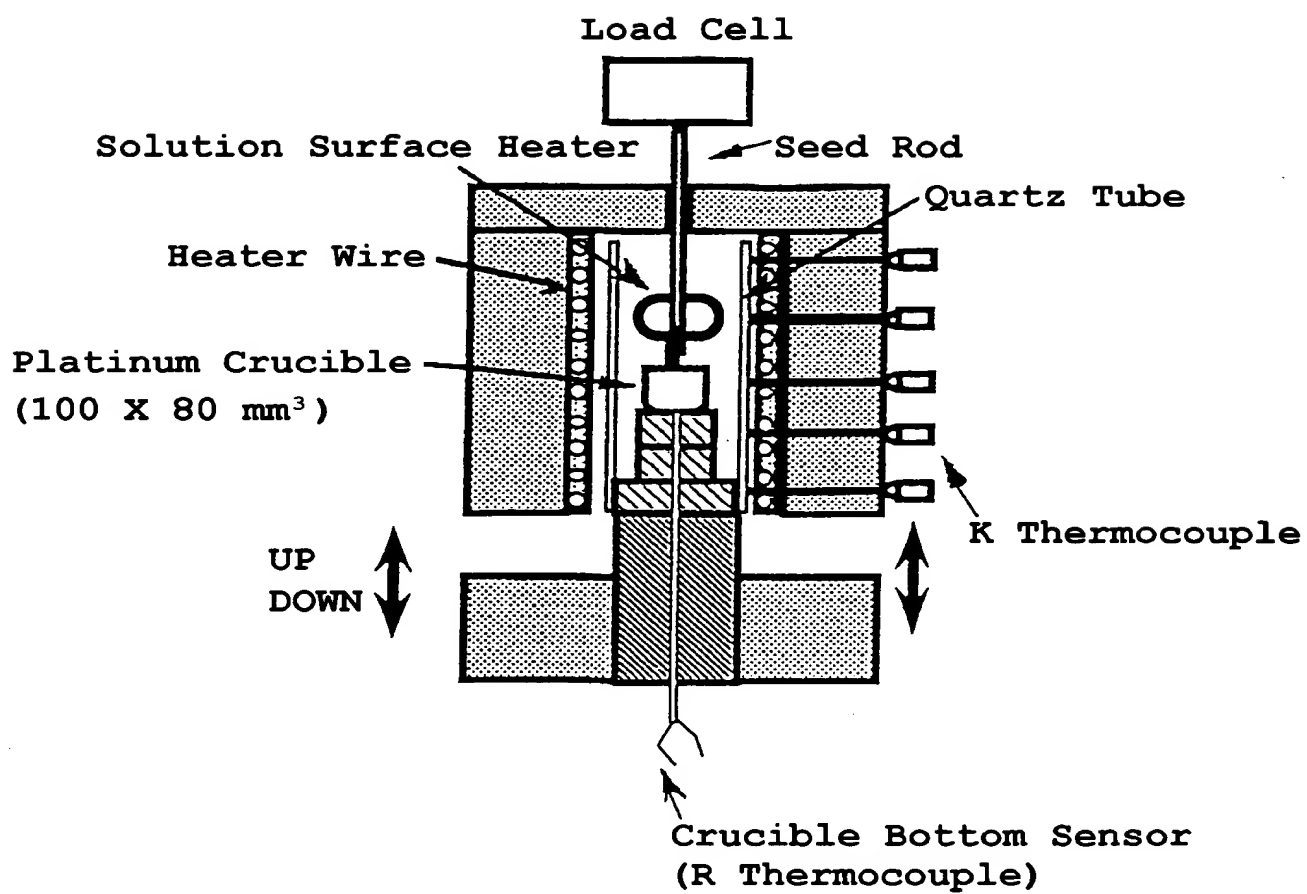
【Fig. 3】

Fig. 3 is a view showing another result of X-ray diffraction similar to that shown in Fig. 2.

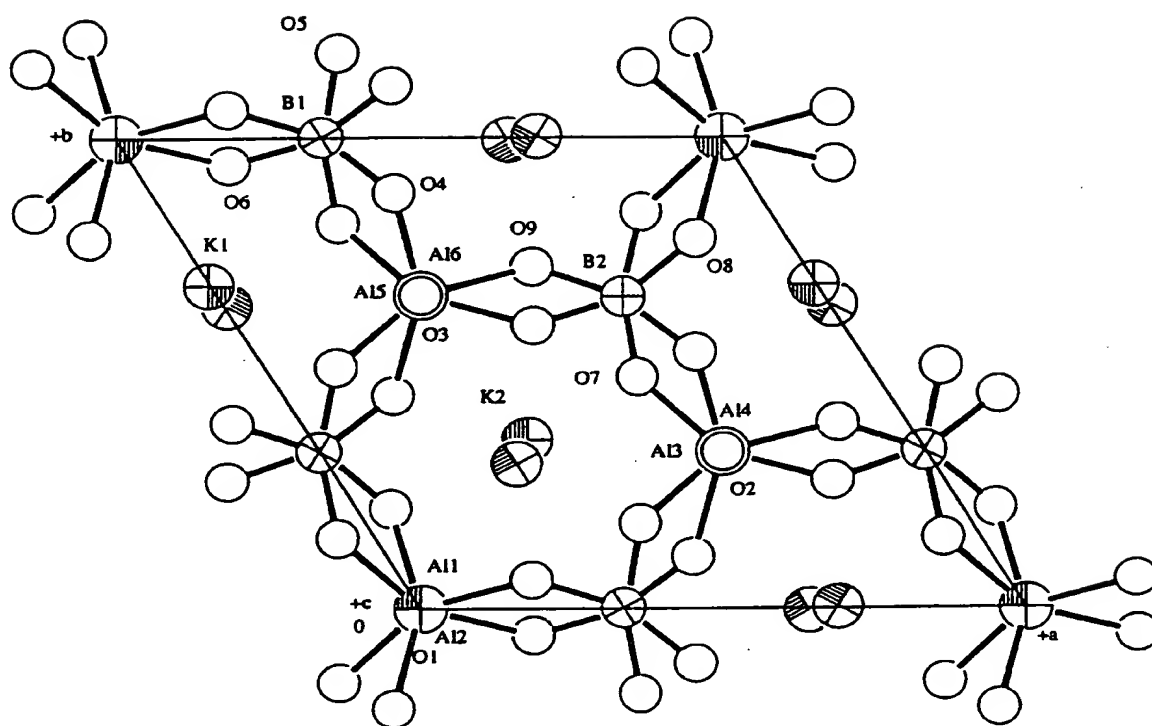
【Title of the document】

Drawing

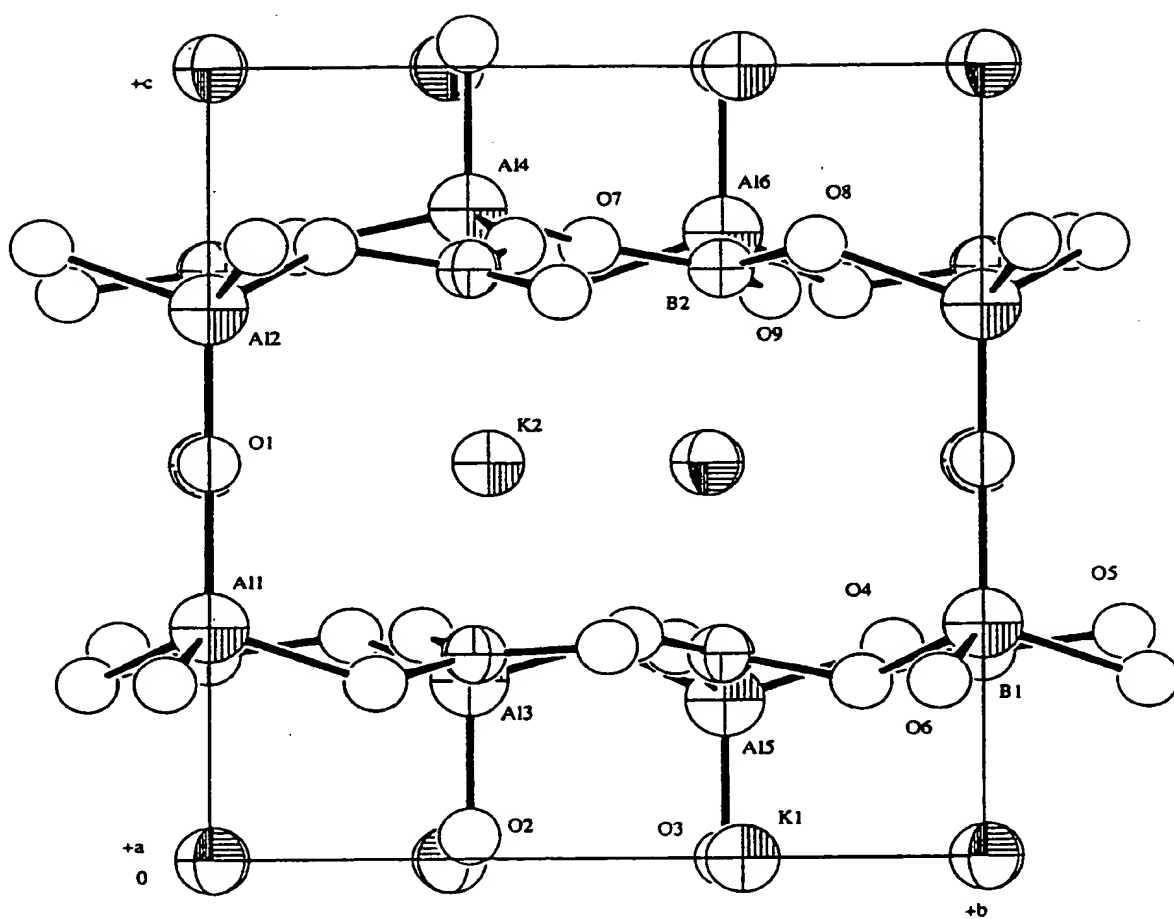
【Fig. 1】



[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Title of the document] Abstract

[Abstract]

[Object] The object of the present invention is to provide a nonlinear optical crystal as a vacuum ultraviolet light generating nonlinear optical crystal which is easy to grow and of high practical use.

[Configuration] There is provided a nonlinear optical crystal which is presented by the formula: $K_2Al_2B_2O_7$.

[Selected Figure] Fig. 2

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

1998年 8月 4日

出 願 番 号

Application Number:

平成10年特許願第220914号

[ST.10/C]:

[JP1998-220914]

出 願 人

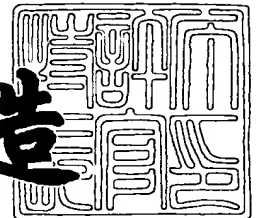
Applicant(s):

科学技術振興事業団

2002年 4月12日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2002-3026605

【書類名】 特許願

【整理番号】 NP98030

【提出日】 平成10年 8月 4日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G02F 1/35

【発明の名称】 非線形光学結晶

【請求項の数】 1

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府吹田市山田西 2-8、A-9-310

 【氏名】 佐々木 孝友

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府交野市私市 8-16-9

 【氏名】 森 勇介

【特許出願人】

 【識別番号】 396020800

 【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【代理人】

 【識別番号】 100093230

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 西澤 利夫

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 009911

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非線形光学結晶

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 式： $K_2 A l_2 B_2 O_7$ で表わされる非線形光学結晶。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この出願の発明は、非線形光学結晶に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、真空紫外光発生用波長変換結晶等として有用な、新しい非線形光学結晶に関するものである。

【0002】

【従来の技術と発明の課題】

レーザー技術の発展にともなって、その応用面を考慮した性能を有する固体レーザーの実現が重要な課題になっている。このような課題の一つとして、より短波長の全固体真空紫外レーザー光源の実用化がある。

短波長の全固体真空紫外レーザー光源の実現のためには、複屈折率が 0.07 程度で、吸収端が 150～160 nm と短波長にある非線形光学結晶が必要とされているが、従来では、この特性を満たすものとして、

$Sr_2 Be_2 B_2 O_7$ (SBB O)、

$KBe_2 BO_3 F_2$ (KBB F)

が知られている。

【0003】

しかしながら、この従来公知の SBB O および KBB F は、ともに結晶育成が極めて困難であって、入手することが難しいという大きな問題があった。

このため、この出願の発明は、従来の SBB O や KBB F に代わって、結晶育成による入手が容易で、しかも所要の特性を備えてもいる、新しい全固体真空紫外光発生用の非線形光学結晶を提供することを課題としている。

【0004】

【課題を解決するための手段】

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、式： $K_2 Al_2 B_2 O_7$ で表わされる非線形光学結晶を提供する。

【0005】

【発明の実施の形態】

この出願の発明として提供される $K_2 Al_2 B_2 O_7$ で表わされる非線形光学結晶（KAB結晶と略称することができる）についてその発明の実施の形態について説明すると、まずこのKAB結晶は、電荷が異なるにもかかわらず、構造を変えることなしに、前記公知のSBB結晶、つまり、 $Sr_2 Be_2 B_2 O_7$ のSrサイトにKが、BeサイトにAlが完全置換された構造を有している。

【0006】

そして、この発明のKAB結晶は、複屈折率が0.07と、公知のSBB結晶と同程度の性質を有してもいる。このため、真空紫外光の発生が期待できる。

KAB結晶の育成については、たとえばフラックス法等の方法によって容易に育成することができる。

フラックス（融剤）法は液相成長法的一种であって、TSSG (Top Seeded Solution Growth)、つまり、回転軸に取付けた種結晶を溶液表面に浸け、温度降下により過飽和度を大きくし、結晶を成長させることを特徴とし、かつ、フラックス（融剤）と原料を融解することをも特徴としている。

【0007】

KAB結晶は融点が高いことから、メルト法（融液成長法）よりもフラックス法（溶液成長法）による育成とすることが好ましい。

このフラックス法においては、酸化鉛や、弗化鉛、そして塩化カリウムなどをフラックスとして用いると育成がより容易となる。

このため、この発明のKAB結晶は、育成が容易な実用性に優れたものであって、実用的な真空紫外光発生用の非線形光学結晶として極めて有用である。

【0008】

以下に実施例を示し、さらに詳しくこの発明について説明する。

【0009】

【実施例】

原料物質として次の組成のもの；

K_2CO_3 (34モル%)、

Al_2O_3 (19モル%)、

B_2O_3 (45モル%)、

KCl (2モル%)

を用い、図1に例示した育成炉において結晶を育成した。図1の育成炉は、円筒型抵抗加熱炉の構成を有し、この炉はヒーターが鉛直方向に5層に分かれており、それぞれ独立な制御が可能である。このヒーターの制御部として、 $0.1^\circ C$ 単位まで制御可能な温度プログラム設定器を使用し、ヒーターと坩堝の間には石英管を配置し、坩堝付近の急激な温度勾配を抑制している。坩堝は白金製のものを使用し、炉の下部にある昇降装置で坩堝台が上下し、加熱状態での原料充填が行えるようになっている。また溶液表面の温度変化を補正するため、溶液表面加熱ヒーターを設置することで、液面付近の蒸発による温度低下を防止し、育成に最適な温度分布が得られるように工夫されている。約 $1000^\circ C$ の温度において、大気雰囲気下に溶解し、これを冷却して微結晶を育成した。温度降下速度は $0.2 \sim 0.3^\circ C/day$ とし、回転数は $30rpm$ (3分毎に反転)とした。

【0010】

以上の育成によって、約 $3mm$ の大きさの結晶が得られた。

この結晶は、プラズマ発光分析法(ICP)による分析の結果、 $K_2Al_2B_2O_7$ の組成を持ち、その結晶構造は、図2および図3に4軸X線回折法による結果を示したように、SBBO結晶の構造と同じで、SrサイトにKが、BeサイトにAlが100%置換した構造であることが確認された。

【0011】

また、この結晶について、油浸法により複屈折率を測定したところ、その値は 0.07 であって、SBBO結晶と同程度であることが確認された。

従来のKBFB結晶の最短SHG波長が $185nm$ 以下、SBBO結晶が $200nm$ 以下であることから、この発明のKABも $200nm$ 程度まで位相整合可能であることが留意される。

【0012】

そして、この発明のKAB結晶は、SBB OやKBB Fの場合に比べて、その育成ははるかに容易で効率的に行われる。

なお、育成されたKAB結晶のヴィッガース硬度は約300で、また、常温での浸漬による耐水性試験の結果からは、KAB結晶は10日以上経過後も溶解しないことが確認された。

【0013】

【発明の効果】

この出願の発明によって、育成が容易な、実用性の高い真空紫外光発生用の非線形光学結晶として $K_2Al_2B_2O_7$ (KAB) 結晶が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例において用いた育成炉の断面構成図である。

【図2】

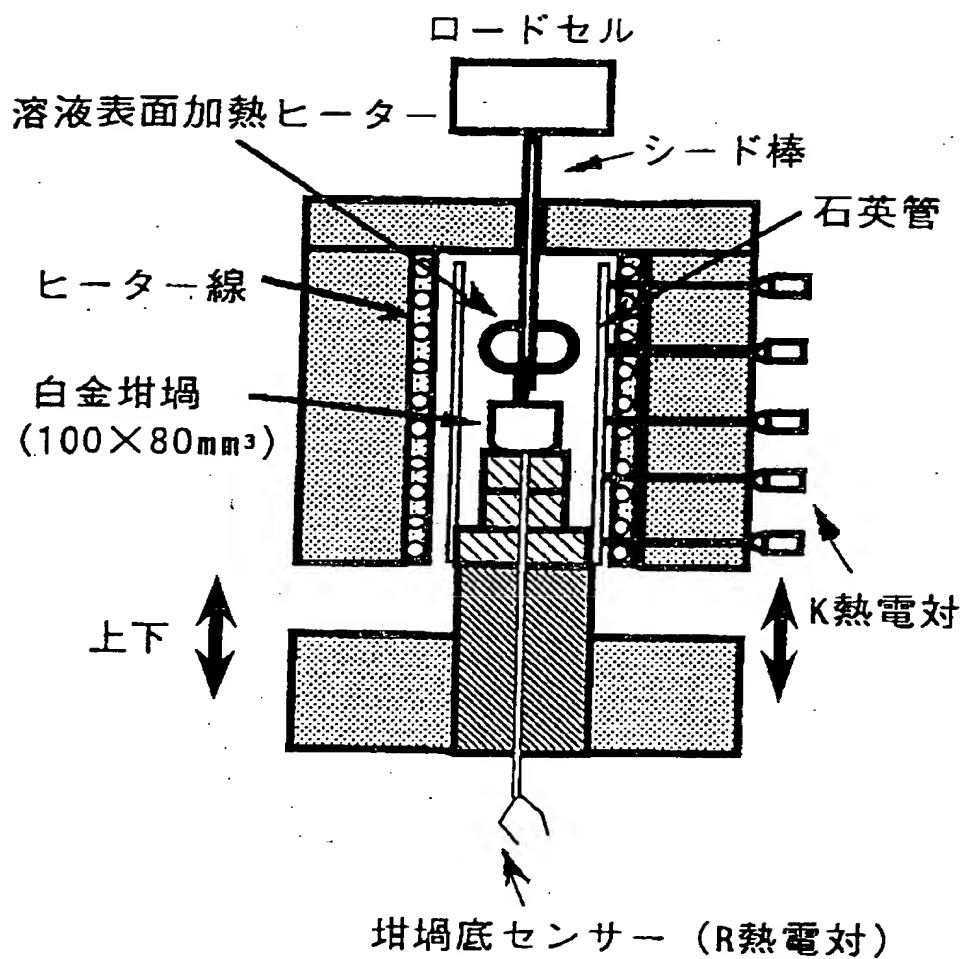
この発明のKAB結晶の構造を示したX線回折の結果を示した図である。

【図3】

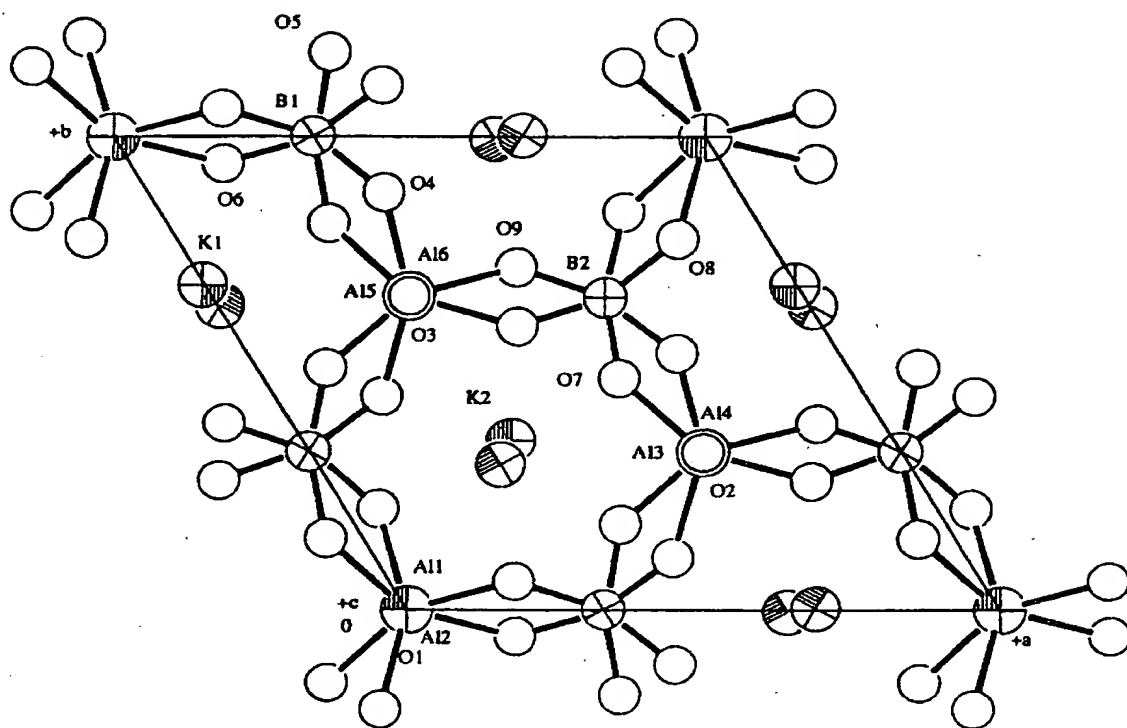
図1と同様のX線回折の結果を示した図である。

【書類名】 図面

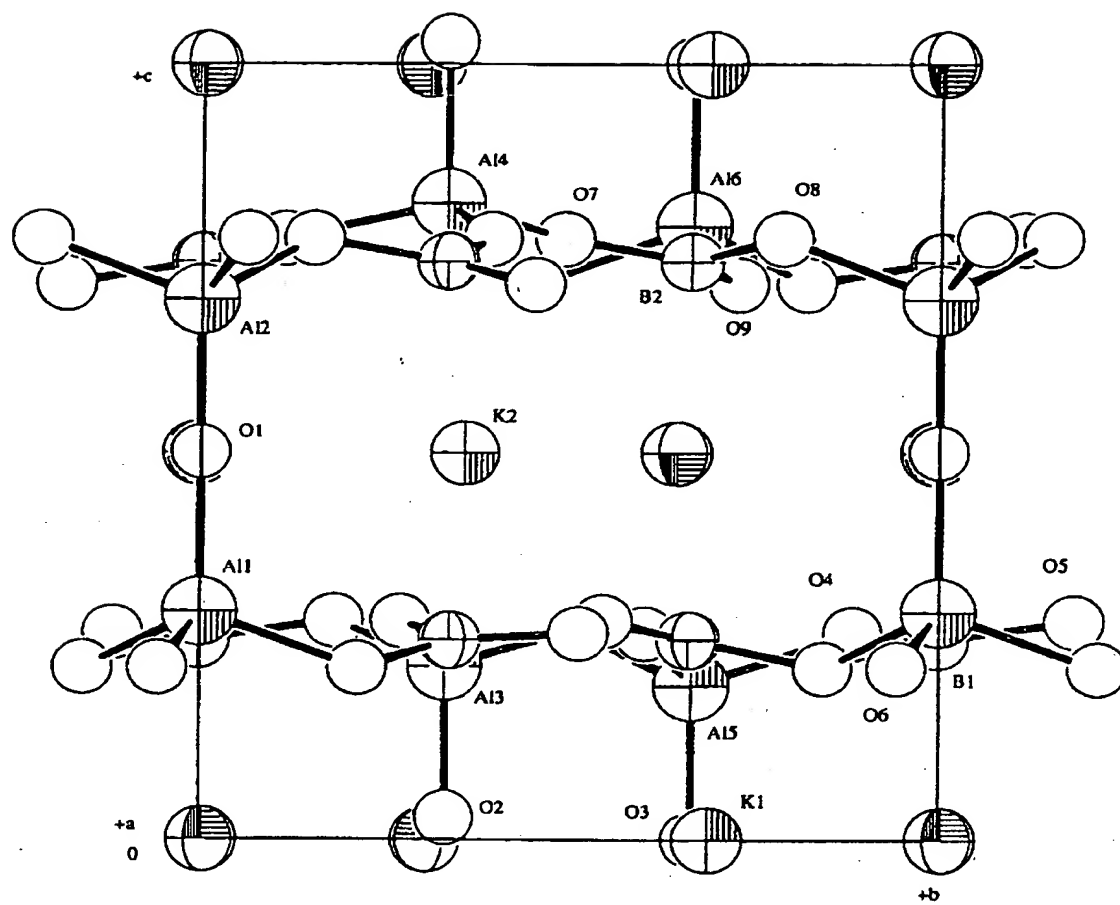
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 育成が容易な実用性の高い真空紫外光発生用の非線形光学結晶を提供する。

【解決手段】 式： $K_2Al_2B_2O_7$ で表わされる非線形光学結晶とする。

【選択図】 図2

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 396020800

【住所又は居所】 埼玉県川口市本町4丁目1番8号

【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【代理人】 申請人

【識別番号】 100093230

【住所又は居所】 東京都渋谷区宇田川町37-10 麻仁ビル6階
西澤国際特許事務所

【氏名又は名称】 西澤 利夫

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [396020800]

| | |
|----------|-----------------|
| 1. 変更年月日 | 1998年 2月24日 |
| [変更理由] | 名称変更 |
| 住 所 | 埼玉県川口市本町4丁目1番8号 |
| 氏 名 | 科学技術振興事業団 |